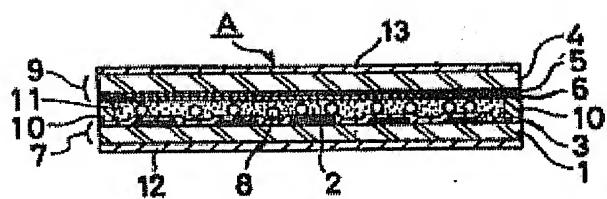


Publication number:	WO9730374	Also published as:
Publication date:	1997-08-21	EP0881523 (A1)
Inventor:	TANAKA SUSUMU (JP); YAMADA KUNIKAZU (JP)	US6190774 (B1)
Applicant:	SEKISUI FINE CHEMICAL CO LTD (JP); TANAKA SUSUMU (JP); YAMADA KUNIKAZU (JP)	EP0881523 (B1)
Classification:		TW401423B (B)
- international:	G02F1/1339; G02F1/1335; G02F1/13; (IPC1-7): G02F1/1339	
- European:	G02F1/1339, G02F1/1339A	
Application number:	WO1997JP00386 19970214	
Priority number(s):	JP19960026621 19960214; JP19960026622 19960214	
View INPADOC patent family		Cited documents:
View list of citing documents		JP6126146
View document in the European Register		JP7002913

[Report a data error here](#)**Abstract of WO9730374**

A liquid crystal display element spacer having an excellent colorability, an excellent light shielding ability, and good electrical, physical, chemical and optical properties. A liquid crystal display element using such a spacer is also disclosed. The liquid crystal display element spacer contains carbon black whose surface is coated. Another mode of the liquid crystal display element spacer includes carbon black and a pigment component made of at least a set of different organic coloring pigments other than carbon black. Still another mode of the spacer includes carbon black whose surface is coated and a pigment component made of at least a set of different organic coloring pigments other than carbon black. A liquid crystal display element uses one of these spacers.



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl. ⁶ G02F 1/1339	(11) 공개번호 특 1999-0082475 (43) 공개일자 1999년 11월 25일
(21) 출원번호 10-1998-0706208	
(22) 출원일자 1998년 08월 11일	
번역문제출원일자 1998년 08월 11일	
(86) 국제출원번호 PCT/JP1997/00386	(87) 국제공개번호 WO 1997/30374
(86) 국제출원출원일자 1997년 02월 14일	(87) 국제공개일자 1997년 08월 21일
(81) 지정국 EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 독일 덴마크 스페인 핀란드 프랑스 영국 그리스 이탈리아 툴센부르크 모나코 네덜란드 포르투칼	국내특허 : 아일랜드 중국 일본 대한민국 싱가포르
(30) 우선권주장 96-26621 1996년 02월 14일 일본(JP) 96-26622 1996년 02월 14일 일본(JP) 96-26622 1996년 02월 14일 일본(JP)	
(71) 출원인 세끼스이 가가쿠 고교 가부시키가이샤 니시자와 스스무 일본국 530 오사카후 오사카시 기파구 니시템마 2조메4-4	
(72) 발명자 다나까 스스무 일본 시가 ENUM 고가군 미나꾸찌쵸 이즈미 1259 세끼스이 프라인케미카루 가부 시끼가이샤 나이 야마다 구니까즈 일본 시가 ENUM 고가군 미나꾸찌쵸 이즈미 1259 세끼스이 프라인케미카루 가부 시끼가이샤 나이	
(74) 대리인 박해선, 조영원	

심사청구 : 없음

(54) 액정 표시 소자용 스페이서 및 액정 표시 소자

요약

착색성 및 차광성이 우수하고, 또 바람직한 전기적 성질, 물리적 성질, 화학적 성질 및 광학적 성질을 갖는 액정 표시 소자용 스페이서. 그러한 스페이서를 사용한 액정 표시 소자도 공개된다. 액정 표시 소자용 스페이서는 표면이 피복된 카본 블랙을 함유한다. 또 다른 형태의 액정 표시 소자용 스페이서는 카본 블랙 및, 카본 블랙 이외에 다른 색의 1 세트 이상의 유기 착색 앙료로 구성되는 앙료 성분을 함유한다. 또 다른 형태의 액정 표시 소자용 스페이서는 표면이 피복된 카본 블랙 및, 카본 블랙 이외에 다른 색의 1 세트 이상의 유기 착색 앙료로 구성되는 앙료 성분을 함유한다. 액정 표시 소자는 이 스페이서를 중 하나를 사용한다.

명세서

기술분야

본 발명은 착색성, 차광성이 우수한 액정 표시 소자용 스페이서 및 그것을 이용한 액정 표시 소자에 관한 것이다.

배경기술

액정 표시 소자는, 퍼스널 컴퓨터, 휴대형 전자기기 등에 널리 사용되고 있으며, 그 성능 향상을 위해 화상의 표시 콘트라스트를 더 높게 하는 것이 요구되고 있다. 일본 공개 특허 공보 소57-189117 호에는, 2 장의 전극이 부착된 투명기판을 전극이 대향하도록, 배치하고, 양 기판 사이에 액정을 밀봉한 액정 표시 소자에서, 액정에 접하는 측의 기판 전면에, 착색된 스페이서를 산재시킴으로써 화상의 표시 콘트라스트의 저하를 방지하는 기술이 개시되어 있다.

이와 같은 높은 콘트라스트의 액정 표시 소자에 사용되는 액정 표시 소자용 스페이서는 짙은 색으로 착색되어 있는 것이 요구된다. 이와 같은 액정 표시 소자용 스페이서의 제조 방법은, 여러 가지 제안되고 있으나 이미 조제된 고분자 중합체 미립자를 착색하는 방법과, 고분자 중합체 미립자를 조제하는 공정에서 착색을 행하는 방법, 2 종류로 나뉜다.

이미 조제된 고분자 중합체 미립자를 착색하는 방법으로는, 예컨대 이하의 방법이 개시되어 있다. 일본 공개 특허 공보 평1-144429 호에는 고분자 중합체 미립자를 산으로 처리하고, 이어서 이것을 착색하는 방법이, 일본 공개 특허 공보 평1-207719 호에는 고분자 중합체 미립자를 200 ~ 700 °C 온도범위

에서 열처리함으로써 내염화 소성물로 하는 방법이, 일본 공개 특허 공보 평5-165033 호에는 고분자 종합체 미립자를 폴리아세틸렌 등의 공역계 고분자로 피복하는 방법이, 일본 공개 특허 공보 평1-200227 호에는 가교된 고분자 중합체 미립자의 표면에 금속피복층을 형성한 후, 산화처리를 행하여, 표면을 산화물로 하는 방법이 각각 개시되어 있다.

또한, 일본 공개 특허 공보 평4-15623 호에는 유기 고분자 중합체 미립자의 표면에 흑색 금속산화물 초미립자를 박아넣는 방법이, 일본 공개 특허 공보 평3-101713 호에는 음 이온성 관능기를 함유하는 고분자 중합체 미립자를 산화제 용액중에 분산시키고, 산화제를 흡착 또는 향취시킨 후, 복소 5원 화합물 및 방향족 탄화수소중 1 종 이상을 첨가하여, 화학 산화중합시키는 방법이, 일본 특허공보 평4-27242 호에는 에틸렌성 불포화 솔폰산 또는 그 염을 중합하여, 수득할 수 있는 수용성 고분자 중합체 미립자를 염기성 염료를 사용하여, 착색하는 방법이 각각 개시되어 있다.

그리고, 일본 공개 특허 공보 평3-351639 호에는 아미노 수지의 고분자 중합체 미립자를 용제의 존재하에 고온에서 산성 염료로 착색하는 방법이, 일본 공개 특허 공보 평4-363331 호에는 유성 염료의 유성 용제용액을 수성 매체중에 미분산시킨 염료 에멀젼과 고분자 중합체 미립자 에멀젼을 혼합함으로써 착색하는 방법이 각각 개시되어 있다.

그러나, 이와 같이 미리 조제된 고분자 중합체 미립자를 착색하는 방법은, 제조 비용이 비싸고 또 제품 성능이나 품질을 제어하는 것이 곤란하다는 등의 문제가 있었다.

고분자 중합체 미립자를 조제하는 공정에서 착색을 행하는 방법으로는, 예컨대 이하의 방법이 개시되어 있다. 일본 특허공보 소50-33821 호, 일본 특허공보 소56-50883 호 및 일본 특허공보 평4-89805 호에는, 안료의 존재하에서 중합성 단량체를 혼탁중합함으로써 액정 표시 소자용 스페이서를 제조하는 방법이 개시되어 있다. 그러나, 이를 방법은 중합체 단량체의 종류, 양 등의 점에서 제약이 있고, 또 함유되는 안료가 스페이서 표면에 노출되는 경우가 있으며, 이 경우에는 유기 용제 등에 의해 안료 그 자체가 용출되거나 안료중의 불순물이 용출되거나 하였다.

일본 특허공보 평4-59321 호에는, 다관능성 비닐계 화합물과 친유성 비닐계 화합물로 이루어진 단량체에 친유성이 부여된 안료를 혼합하고, 수성 매체중에 혼탁중합함으로써 액정 표시 소자용 스페이서를 제조하는 방법이 개시되어 있다. 그러나, 이 기술로는 안료의 분산성 및 내용제성의 점에서 개선이 인정되지만, 안료가 스페이서의 표면에 실질상 존재하지 않도록, 하기 위해 후공정에서 비닐계 화합물을 혼탁중합 또는 유화중합하기 때문에, 중합공정이 2 단계가 되며 제조 비용이 비교적 비싸진다는 문제가 있었다.

일본 공개 특허 공보 평7-2913 호에는, (메타)아크릴로니트릴을 함유하는 다관능성 에틸렌성 불포화를 갖는 화합물에 안료를 균일하게 혼합하고, 이것을 수성용매 중에 혼탁시켜, 액정 표시 소자용 스페이서를 제조하는 방법이 개시되어 있으나, 이 기술로는 안료의 분산성이나 액정 표시 소자용 스페이서의 기계적 강도 및 내용제성은 향상되지만, 사용되는 안료에 함유된 불순물이 스페이서 중에 용출 확산되어 스페이서의 전기저항을 저하시키기 때문에, 안료의 배합량을 증가시키고, 싶어도 한계가 있으며, 절은 색으로 착색된 액정 표시 소자용 스페이서를 수득하는 것은 곤란하였다.

상술한 바와 같이 고분자 중합체 미립자를 조제하는 공정에서 착색을 행하는 방법에서도 착색성 및 차광성이 우수하고, 또 스페이서로써 필요한 물성을 갖는 액정 표시 소자용 스페이서를 간편하게 효율적으로 수득하는 것은 곤란하였다.

발명의 요약

본 발명의 목적은, 상기 문제점을 해결하기 위한 것으로, 착색성 및 차광성이 우수하고, 또 바람직한 전기적 성질, 물리적 성질, 화학적 성질 및 광학적 성질을 갖는 액정 표시 소자용 스페이서 및 그것을 사용한 액정 표시 소자를 제공하는 데에 있다.

제 1 의 본 발명은, 표면이 피복된 카본 블랙을 함유하는 액정 표시 소자용 스페이서이다. 상기 액정 표시 소자용 스페이서는 액정 표시 소자에 바람직하게 사용할 수 있다.

제 2 의 본 발명은, 카본 블랙 및, 카본 블랙 이외로써 다른 색의 1 세트 이상의 유기 착색 안료에 의해 구성되는 안료 성분을 함유하는 액정 표시 소자용 스페이서이다. 상기 액정 표시 소자용 스페이서는 액정 표시 소자에 바람직하게 사용할 수 있다.

제 3 의 본 발명은, 표면이 피복된 카본 블랙 및, 카본 블랙 이외로써 다른 색의 1 세트 이상의 유기 착색 안료에 의해 구성되는 안료 성분을 함유하는 액정 표시 소자용 스페이서이다. 상기 액정 표시 소자용 스페이서는 액정 표시 소자에 바람직하게 사용할 수 있다.

제 4 의 본 발명은, 제 1, 제 2 또는 제 3 의 본 발명의 액정 표시 소자용 스페이서가 사용되고 있는 액정 표시 소자이다.

도면의 간단한 설명

도 1 은 본 발명의 액정 표시 소자의 일형태를 나타낸 단면도.

도면의 주요부분에 대한 부호의 설명

1 : 투명기판	2 : 투명전극
3 : 배향제어막	4 : 투명기판
5 : 투명전극	6 : 배향제어막
7 : 기판	8 : 스페이서

9 : 기판
11 : 네마틱 액정
13 : 편광시트

10 : 실 (seal) 부재
12 : 편광시트

발명의 상세한 설명

이하에 본 발명을 상술한다.

제 1 의 본 발명은, 표면이 피복된 카본 블랙을 함유하는 액정 표시 소자용 스페이서이다.

제 1 의 본 발명에서 사용되는 카본 블랙은, 불순물의 용출확산을 방지하기 위해 표면이 피복된 것으로, 상기 표면이 피복된 카본 블랙을 사용함으로써 그 배합량이 많아져도 액정 표시 소자용 스페이서의 전기저항의 저하가 방지되며, 또한 카본 블랙의 분산성이 향상되어 보다 적은 배합량으로 액정 표시 소자용 스페이서를 흑색으로 착색할 수 있게 된다. 상기 피복으로는 예컨대 열가소성 수지 등에 의한 피복 등을 들 수 있다.

본 명세서에서 상기 불순물이란, 통상적인 카본 블랙에는 함유가 불가피한 미량성분으로, 카본 블랙으로부터 액정 표시 소자용 스페이서로 용출 확산되면, 액정 표시 소자용 스페이서의 전기저항을 저하시키는 것으로, 예컨대 나트륨 이온, 칼륨 이온, 염소 이온, 황산 이온 등을 들 수 있다.

상기 표면이 피복된 카본 블랙에 사용되는 카본 블랙은 특별히 한정되어 있지 않고, 예컨대 채널 블랙, 블랙, 퍼니스 (furnace) 블랙, 써멀 (thermal) 블랙 등을 들 수 있다.

상기 열가소성 수지는 특별히 한정되어 있지 않고, 예컨대 알카드 수지, 변성 알카드 수지, 페놀 수지, 천연 수지 변성 페놀 수지, 말레산 수지, 천연 수지 변성 말레산 수지, 푸말산 수지, 에스테르껌, 로진, 석유 수지, 쿠마론 수지, 인덴 수지, 폴리에스테르 수지, 폴리아미드 수지, 폴리카르보네이트 수지, 폴리에틸렌 수지, 에폭시 수지, 스티렌 수지, 비닐 수지, 아크릴 수지, 염화고무, 벤조구아나민 수지, 요소 수지 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 사용해도 되고 2 종 이상을 병용해도 된다.

상기 열가소성 수지를 사용하여, 카본 블랙의 표면을 피복하는 방법은 특별히 한정되어 있지 않고, 예컨대 상기 열가소성 수지를 함유하는 소수성 매체중에 카본 블랙을 볼 밀 (ball mill) 등의 분쇄기기를 사용하여, 미분화시키는 방법, 상기 열가소성 수지를 함유하는 소수성 매체중에 카본 블랙의 물 분산물을 첨가 혼합하고, 유화시킨 후, 가열로 물을 증류 제거하는 방법, 상기 열가소성 수지를 함유하는 소수성 매체를 미리 가열해두고, 카본 블랙의 물 분산물을 첨가 혼합함과 동시에 물을 증류 제거하는 방법 등을 들 수 있다. 상기 방법으로 수득되는 표면이 피복된 카본 블랙은, 소수성 매체와 혼합가능한 애탄올, 이소프로판을 등의 저급 알콜을 혼합함으로써 침전시킬 수 있으며, 여과, 데칸테이션 등으로 회수할 수 있다.

제 1 의 본 발명의 액정 표시 소자용 스페이서는, 종합성 단량체에 상기 표면이 피복된 카본 블랙을 균일하게 혼합 분산하고, 종합시킴으로써 수득할 수 있다. 상기 종합방법은 특별히 한정되어 있지 않고, 예컨대 혼탁중합, 유화중합 등을 들 수 있다. 그 중에서도 균일하게 착색된 액정 표시 소자용 스페이서를 수득하기 위해서는 혼탁중합이 바람직하다.

상기 혼탁중합은, 상기 종합성 단량체에 상기 표면이 피복된 카본 블랙을 균일하게 분산시킨 후, 종합개시제의 존재하에 수성 매체중에 행한다.

상기 종합성 단량체는 특별히 한정되어 있지 않고, 예컨대 아크릴산, 메타크릴산, 말레산, 무수말레산, 푸말산, 크로톤산, 이타콘산 등의 불포화 카르복실산류 ; 아크릴산 메틸, 아크릴산 에틸, 아크릴산 n-프로필, 아크릴산 이소프로필, 아크릴산 n-부틸, 아크릴산 t-부틸, 아크릴산 2-에틸헥실, 아크릴산 스테아릴 등의 아크릴산 에스테르류 ; 메타크릴산 메틸, 메타크릴산 에틸, 메타크릴산 프로필, 메타크릴산 n-부틸, 메타크릴산 t-부틸, 메타크릴산 2-에틸헥실, 메타크릴산 라우릴, 메타크릴산 스테아릴, 메타크릴산 도데실, 메타크릴산 글리시딜, 메타크릴산 β -히드록시에틸, 메타크릴산 히드록시메틸 등의 메타크릴산 에스테르류 ; 스티렌, 비닐톨루엔, α -메틸스티렌, p-메톡시스티렌, t-부틸스티렌, 클로로스티렌 등의 스티렌계 단량체 ; 부타디엔, 이소프렌 등의 디엔계 단량체 ; 에틸렌, 염화비닐, 아세트산 비닐, 프로피온산 비닐, 아크릴아미드, 메타크릴아미드, 아크릴로니트릴, 메틸아크릴아미드, 스테아르산 비닐, 아크릴아세테이트, 아디핀산 디아릴, 이타콘산 디메틸, 말레산 디에틸, 아릴알콜, 염화비닐리덴, 비닐파리딘, N-비닐피롤리돈, N-히드록시아크릴아미드, 2-비닐-2-옥사졸린, 2-이소프로페닐-2-옥사졸린, 디메틸아미노에틸아크릴레이트, 글리시딜메타크릴레이트, 아릴글리시딜에테르, 모노메틸푸말레이트 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 사용해도 되고 2 종 이상을 병용해도 된다. 이들 종류, 조합 등은 특별히 한정되어 있지 않다.

또한, 상기 종합성 단량체와 함께 임의의 가교성 화합물, 예컨대 디비닐벤젠, 디비닐나프탈렌, 그 유도체 등의 방향족 디비닐화합물 ; 에틸렌글리콜 디(메타)아크릴레이트, 디에틸렌글리콜 디(메타)아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 디(메타)아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리(메타)아크릴레이트, 1,3-부탄디올 디(메타)아크릴레이트 등의 디에틸렌성 또는 트리에틸렌성 불포화 카르복실산 에스테르 ; N,N-디비닐아닐린, 디비닐에테르, 디비닐솔파이드, 디비닐솔폰산 등의 디비닐 화합물 및 3 개 이상의 비닐기를 갖는 화합물을 1 종 또는 2 종 이상 사용할 수 있다. 상기 가교성 화합물의 사용량은, 이 가교성 화합물과 상기 종합성 단량체의 합계량에 대해 0.005 ~ 100 중량% 가 바람직하다.

상기 종합성 단량체의 배합량은, 수성 매체 100 중량부에 대해 1 ~ 200 중량부가 바람직하다. 1 중량부 미만이면 공업적으로 불리해지고, 200 중량부를 초과하면 종합열의 제거가 어려워진다.

상기 표면이 피복된 카본 블랙의 배합량은, 종합성 단량체 100 중량부에 대해 0.1 ~ 200 중량부가 바람직하다. 0.1 중량부 미만이면 절은 색으로 잘 착색되지 않고, 200 중량부를 초과하면 수득되는 액정 표시 소자용 스페이서의 기계적 강도가 저하된다.

상기 중합성 단량체에 상기 표면이 피복된 카본 블랙을 균일하게 분산시키는 데에는, 예컨대 볼 밀, 비스 밀, 샌드 밀, 아트라이터, 샌드글라인더, 나노마이저 등을 사용할 수 있다. 이 경우에는 상기 표면이 피복된 카본 블랙의 분산성을 높이기 위해 분산제를 첨가해도 된다.

상기 분산제는 특별히 한정되어 있지 않고, 예컨대 폴리비닐알콜, 전분, 메틸셀룰로오스, 카르복시메틸셀룰로오스, 히드록시에틸셀룰로오스, 폴리메타크릴산 나트륨 등의 수용성 고분자 ; 황산바륨, 황산칼슘, 황산알루미늄, 탄산칼슘, 인산칼슘, 탈크, 점토, 규조토, 금속산화물 분말 등을 들 수 있다.

상기 분산제의 배합량은 중합성 단량체 성분에 대해 0.01 ~ 20 중량% 가 바람직하다.

상기 수성 매체는 특별히 한정되어 있지 않고, 예컨대 폴리비닐알콜, 폴리아크릴산, 폴리메타크릴산, 젤라틴, 메틸셀룰로오스, 폴리메타크릴아미드, 폴리에틸렌글리콜, 폴리에틸렌옥사이드모노스테아레이트, 솔비탄테트라올레이트, 글리세린모노올레이트, 도데실벤젠솔폰산 등의 수용성 유기화합물의 수용액 ; 물 등을 들 수 있다.

상기 수성 매체중에 상기 중합성 단량체에 상기 표면이 피복된 카본 블랙을 균일하게 분산시킨 분산물을 미립자형으로 혼탁시킨다. 상기 혼탁에는 예컨대 호모지나이저 등을 사용할 수 있다.

상기 혼탁중합의 중합온도는 20 ~ 100 °C 바람직하다. 20 °C 미만이면 중합속도가 작아지고, 100 °C 를 초과하면 중합 반응을 제어하기 어려워진다.

상기 혼탁중합의 중합시간은 1 ~ 50 시간이 바람직하다. 1 시간 미만이면 중합률이 낮아지고 50 시간을 초과하는 시간은 불필요하다.

상기 혼탁중합으로 수득되는 액정 표시 소자용 스페이서는, 여과, 원심분리 등의 수단으로 분리할 수 있다. 분리된 액정 표시 소자용 스페이서는, 물 등으로 세정한 후, 가열 또는 감압 등으로 건조된다.

상기 혼탁중합에 사용되는 중합개시제는 특별히 한정되어 있지 않고, 예컨대 2,2'-아조비스이소부티로니트릴, 2,2'-아조비스-2,4'-디메틸발레로니트릴, 2,2'-아조비스-메틸부티로니트릴, 2,2'-아조비스-메틸헵트니트릴, 2,2'-아조비스-2,3-디메틸부티로니트릴, 2,2'-아조비스-2,3,3-트리메틸부티로니트릴, 2,2'-아조비스-2-이소프로필부티로니트릴, 4,4-아조비스-4-시아노발레르산, 디메틸-2,2'-아조비스이소부틸레이트 등의 아조계 화합물 ; 과산화 아세틸, 과산화 대카노일, 과산화 라우로일, 과산화 벤조일, 과산화 육타오일, 오르토메톡시 과산화 벤조일, 과산화 p-클로로벤조일, 과산화 2,4-디클로로벤조일, 과산화 탄산디이소프로필, 과산화 디탄산-2-에틸헥실, 과산화 아세틸시클로헥실솔포닐, 과산화 이소부티르산 t-부틸, 과산화 피바르산 t-부틸, 과산화 2-에틸헥산 t-부틸, 과산화 디 t-부틸, 과산화 t-부틸쿠밀, 과산화 디쿠밀, 메틸에틸케톤 퍼옥사이드, 쿠멘하이드로 퍼옥사이드, t-부틸하이드로 퍼옥사이드 등의 유기 과산화물을 들 수 있다.

상기 중합개시제의 첨가량은, 중합성 단량체 100 중량부에 대하여, 0.01 ~ 30 중량부이다. 0.01 중량부 미만이면 중량속도가 작아지고, 30 중량부를 초과하는 양은 불필요하다. 보다 바람직하게는 0.1 ~ 10 중량부이다.

제 1 의 본 발명의 액정 표시 소자용 스페이서는, 그 평균일경이 0.5 ~ 500 μm 인 것이 바람직하다. 0.5 μm 미만이면 응집되거나 쉬워 실용성이 결여되고, 500 μm 를 초과하면 사용되는 것은 드물다. 보다 바람직하게는 1 ~ 300 μm 이다.

제 1 의 본 발명의 액정 표시 소자용 스페이서는, 그 일경의 변동계수가 20 % 이하인 것이 바람직하다. 20 % 을 초과하면 일경 분포가 너무 넓어지고 액정 표시 소자용 스페이서로서의 성능이 저하된다. 보다 바람직하게는 10 % 이하이며 더 바람직하게는 5 % 이하이다.

제 1 의 본 발명의 액정 표시 소자용 스페이서는, 불순물 등 (안료 자체도 포함됨) 의 용출확산을 방지하기 위해, 또 액정 표시 소자용 스페이서의 표면상태에 계면화학적인 변화를 부여하기 위해 필요에 따라 표면이 실란 커플링제 등의 코팅제로 피복되어 있어도 된다. 상기 코팅제는 단분자 박막이나 풀리미 박막으로 피복되어 있는 것이 바람직하다.

상기 실란 커플링제는 특별히 한정되어 있지 않고, 예컨대 γ -아미노프로필트리메톡시실란, N- β -(아미노에틸)- γ -아미노프로필트리메톡시실란, 3-[N-알릴-N-(2-아미노에틸)]아미노프로필트리메톡시실란, 3-(N-알릴-N-글리시딜)아미노프로필트리메톡시실란, 3-(N-알릴-N-메타크릴)아미노프로필트리메톡시실란, 3-(N,N-디글리시딜)아미노프로필트리메톡시실란 등의 아미노계 실란 커플링제 ; N,N-비스 [3-(메틸디메톡시실릴)프로필] 아민, N,N-비스 [3-(트리메톡시실릴)프로필] 아민, N,N-비스 [3-(메틸디메톡시실릴)프로필] 에틸렌디아민, N,N-비스 [3-(트리메톡시실릴)프로필] 에틸렌디아민, N-글리시딜-N,N-비스 [3-(메틸디메톡시실릴)프로필] 아민, N-글리시딜-N,N-비스 [3-(트리메톡시실릴)프로필] 아민 등의 아미드계 실란 커플링제 ; 비닐트리에톡시실란, 비닐-트리스(2-메톡시에톡시)실란 등의 비닐계 실란 커플링제 ; γ -메타크릴록시프로필트리메톡시실란 등의 메타크릴계 실란 커플링제 ; γ -글리시드시프로필트리메톡시실란 등의 글리시딜계 실란 커플링제 ; γ -메르캅토프로필트리메톡시실란 등의 메르캅토계 실란 커플링제 등을 들 수 있다.

상기 코팅제를 사용하여, 액정 표시 소자용 스페이서의 표면을 피복하는 방법은 특별히 한정되어 있지 않고, 예컨대 상기 코팅제와 액정 표시 소자용 스페이서를 물 등의 무기용매 또는 알콜 등의 유기 용매 중에 혼합하고, 교반하에서 가열하며, 가열후, 액정 표시 소자용 스페이서를 대칸테이션 등으로 분리하고, 감압 건조 등으로 용매를 제거하는 방법, 상기 코팅제와 액정 표시 소자용 스페이서를 직접 혼합 가열하는 방법 등을 들 수 있다.

제 1 의 본 발명의 액정 표시 소자용 스페이서는, 표면이 피복된 카본 블랙을 사용하고, 있기 때문에, 카본 블랙의 불순물이 액정 표시 소자용 스페이서 중에 용출확산되지 않고, 균일하며, 농후한 흑색을 나타내고 내용제성이 우수하다. 또한, 피복 카본 블랙을 사용함으로써 액정 표시 소자용 스페이서의

전기저항 저하가 억제되고 또한 파복 카본 블랙은 비파복 카본 블랙보다 분산성이 양호하기 때문에, 균일하게 분산되어 액정 표시 소자용 스페이서의 흑색도가 향상된다.

제 2 의 본 발명은 카본 블랙 및, 카본 블랙 이외로써 다른 색의 1 세트 이상의 유기 착색 안료에 의해 구성되는 안료 성분을 함유하는 액정 표시 소자용 스페이서이다.

상기 카본 블랙은 특별히 한정되어 있지 않고, 예컨대 아세틸렌 블랙, 채널 블랙, 퍼니스 블랙 등을 들 수 있다. 제 2 의 본 발명에서는 카본 블랙의 분산성을 향상시키기 위해 마이크로리스 (치바가이기샤 제조) 등의 표면처리가 실시된 카본 블랙을 사용할 수도 있다.

상기 카본 블랙 이외로써 다른 색의 1 세트의 유기 착색 안료는 비교적 투명성이 좋고 또 내열성이, 내후성 및 내용제성이 우수한 것이 바람직하며, 특히 균일하게 혼합하여, 실질적으로 흑색을 나타내는 1 세트의 유기 착색 안료가 바람직하다. 제 2 의 본 발명에서는 이와같은 1 세트의 유기 착색 안료의 1 세트 이상을 사용한다.

상기 카본 블랙 이외로써 다른 색의 1 세트의 유기 착색 안료를 구성하는 착색 안료는 특별히 한정되어 있지 않고, 예컨대 브릴리언트 카아민 BS, 레이크 카아민 FB, 브릴리언트 패스트 스칼렛, 레이크 레드 4R, 퍼머넌트 레드 R, 패스트 레드 FGR, 툴루이진마론, 비스아조 엘로, 패스트 엘로 G, 비스아조 오렌지, 벌칸 오렌지, 피라졸론 레드 등의 아조계나 축합 아조계 유기 착색 안료 ; 프탈로시아닌 블루, 패스트 스카이 블루, 프탈로시아닌 그린 등의 프탈로시아닌계 유기 착색 안료 ; 엘로 레이크, 로즈 레이크, 바이올렛 레이크, 블루 레이크, 그린 레이크 등의 염색 레이크계 유기 착색 안료 ; 옥사딘계 유기 착색 안료 ; 키노푸탈론계 유기 착색 안료 등을 들 수 있다.

상기 카본 블랙 이외로써 다른 색의 1 세트의 유기 착색 안료로는 이들 중에서 2 종류 이상을 적절하게 선택하여, 사용할 수 있다.

상기 카본 블랙 이외로써 다른 색의 1 세트의 유기 착색 안료를 구성하는 상기 착색 안료의 조합으로서는, 상기 카본 블랙 이외로써 다른 색의 1 세트 이상의 유기 착색 안료가 상기 카본 블랙과 함께 사용된 경우에 제 2 의 본 발명의 액정 표시 소자용 스페이서의 약 400 ~ 700 μm 범위의 가시역 전체 파장의 분광 투과율의 최대치가 3 % 미만이 되면서, 또 가시역 전체 파장의 전체 광선 투과율이 0.1 ~ 2.5 % 가 되는 조합이 바람직하다. 보다 바람직하게는 분광 투과율의 최대치가 2.7 % 미만이 되면서 또 전체 광선 투과율이 0.2 ~ 2.0 % 이 되는 조합이다.

이와같은 조합은 특별히 한정되어 있지 않고, 예컨대 청색 안료와 자색 안료, 적색 안료와 청색 안료, 흰색 안료와 청색 안료와 자색 안료, 녹색 안료와 청색 안료와 자색 안료, 적색 안료와 청색 안료와 자색 안료 등의 조합 등을 들 수 있다.

상기 착색 안료는 광투과성, 막표면의 균일성 등의 관점에서 그 입경이 1 μm 이하의 것이 바람직하다.

상기 안료 성분에 있어서, 상기 카본 블랙의 배합 비율은 5 ~ 60 중량%이며, 상기 카본 블랙 이외로써 다른 색의 1 세트 이상의 유기 착색 안료의 배합 비율은 95 ~ 40 중량%인 것이 바람직하다.

상기 카본 블랙의 배합 비율이 5 중량% 미만이며, 상기 카본 블랙 이외로써 다른 색의 1 세트 이상의 유기 착색 안료의 배합 비율이 95 중량%를 초과하면, 카본 블랙 이외로써 다른 1 세트 이상의 유기 착색 안료의 배합량이 많아져 제 2 의 본 발명의 액정 표시 소자용 스페이서의 기계적인 강도가 저하된다.

또한, 상기 카본 블랙의 배합 비율이 60 중량%를 초과하면, 상기 카본 블랙 이외로 다른 색의 1 세트 이상의 유기 착색 안료의 배합 비율이 40 중량% 미만이면, 카본 블랙의 배합량이 많아지고, 카본 블랙으로부터 용출확산되는 불순물의 영향이 커져 제 2 의 본 발명의 액정 표시 소자용 스페이서의 전기저항이 저하된다. 보다 바람직하게는 상기 카본 블랙의 배합 비율이 10 ~ 40 중량%이며, 상기 카본 블랙 이외로써 다른 색의 1 세트 이상의 유기 착색 안료의 배합 비율이 90 ~ 60 중량%이다.

상기 안료 성분이 상기 카본 블랙 이외로써 다른 색의 1 세트 이상의 유기 착색 안료만으로 이루어진 경우에는, 충분한 흑색을 내기 위해 최적의 조합이어도 상기 1 세트의 유기 착색 안료의 배합량이 증대함으로써 액정 표시 소자용 스페이서의 기계적인 강도가 저하된다.

제 2 의 본 발명의 액정 표시 소자용 스페이서는, 안료 성분으로서, 카본 블랙과 함께 카본 블랙 이외로써 다른 색의 1 세트 이상의 유기 착색 안료를 사용하기 때문에, 카본 블랙의 배합량을 적게 할 수 있으며, 불순물의 용출확산을 적게 하여, 전기저항의 저하를 방지할 수 있음과 동시에 충분한 흑색, 양호한 물성을 확보할 수 있다.

제 2 의 본 발명의 액정 표시 소자용 스페이서는, 종합성 단량체에 상기 카본 블랙 및, 상기 카본 블랙 이외로써 다른 색의 1 세트 이상의 유기 착색 안료로 구성되는 상기 안료 성분을 균일하게 혼합분산하고, 중합시킴으로써 수득할 수 있다. 상기 중합방법은 특별히 한정되어 있지 않고, 예컨대 혼탁중합, 유화중합 등을 들 수 있다. 그 중에서도 균일하게 착색된 액정 표시 소자용 스페이서를 수득하기 위해서는 혼탁중합이 바람직하다.

상기 혼탁중합은 상기 종합성 단량체에 상기 안료 성분을 균일하게 분산시킨 후, 종합개시제의 존재하에 수성 매체중에 행한다.

상기 종합성 단량체로는 제 1 의 본 발명에서 설명한 것과 동일한 것 등을 들 수 있다.

상기 종합성 단량체와 함께 적절한 가교성 화합물을 사용할 수 있다. 상기 가교성 화합물 및 그 배합량은 제 1 의 본 발명에서 설명한 것 등을 들 수 있다.

상기 안료 성분의 배합량은 종합성 단량체 100 중량부에 대해 1 ~ 180 중량부가 바람직하다. 1 중량부 미만이면 짙은 색으로 잘 착색되지 않으며, 180 중량부를 초과하면 수득되는 액정 표시 소자용 스페이서의 기계적 강도가 저하된다. 보다 바람직하게는 3 ~ 160 중량부이다.

상기 중합성 단량체에 상기 안료 성분을 균일하게 분산시키는 데에는 제 1 의 본 발명에서 설명한 것과 동일한 기기를 사용하는 방법 등을 들 수 있다.

상기 안료 성분의 분산성을 향상시키기 위해서 분산제를 첨가해도 된다. 상기 분산제 및 그 배합량은 제 1 의 본 발명에서 설명한 것과 동일한 것 등을 들 수 있다.

상기 수성 매체로는 제 1 의 본 발명에서 설명한 것과 동일한 것 등을 들 수 있다.

상기 수성 매체중에서 상기 중합성 단량체에 상기 안료 성분을 균일하게 분산시킨 분산물을 미립자형으로 혼탁시킨다. 상기 혼탁에는 예컨대 호모지나이저 등을 사용할 수 있다.

상기 혼탁중합의 종합온도는 제 1 의 본 발명에서 설명한 것과 동일한 것이다.

상기 혼탁중합의 종합시간은 제 1 의 본 발명에서 설명한 것과 동일한 것이다.

상기 혼탁중합에 의해 수득된 액정 표시 소자용 스페이서는 여과, 원심분리 등의 수단으로 분리할 수 있다. 분리된 액정 표시 소자용 스페이서는 물 등으로 세정한 후, 가열 또는 감압 등으로 건조된다.

상기 종합개시제 및 그 배합량은 제 1 의 본 발명에서 설명한 것과 동일한 것 등을 들 수 있다.

제 2 의 본 발명의 액정 표시 소자용 스페이서는 그 평균입경 및 그 입경의 변동계수가 제 1 의 본 발명에서 설명한 것과 동일한 것이다.

제 2 의 본 발명의 액정 표시 소자용 스페이서는 필요에 따라 표면이 실란 커플링제 등의 코팅제로 피복되어 있어도 된다. 상기 실란 커플링제로는 제 1 의 본 발명에서 설명한 것과 동일한 것 등을 들 수 있다.

제 2 의 본 발명의 액정 표시 소자용 스페이서는, 안료 성분으로 카본 블랙과 함께 카본 블랙 이외에 다른 색의 1 세트 이상의 유기 착색 안료를 사용하기 때문에, 안료 성분이 소량이어도 진한 흑색이 되며 전기저항이 우수하다. 또한, 안료 성분에 의한 액정오염을 방지할 수 있다.

제 3 의 본 발명은 표면이 피복된 카본 블랙 및, 카본 블랙 이외에 다른 색의 1 세트 이상의 유기 착색 안료에 의해 구성되는 안료 성분을 함유하는 액정 표시 소자용 스페이서이다.

제 3 의 본 발명에서 사용되는 카본 블랙은 불순물의 용출확산을 방지하기 위해 표면이 피복된 것이다. 상기 표면이 피복된 카본 블랙은 제 1 의 본 발명에서 설명한 것과 동일한 것 등을 들 수 있다.

상기 카본 블랙 이외에 다른 색의 1 세트의 유기 착색 안료 및 그 배합 비율은 제 2 의 본 발명에서 설명한 것과 동일한 것 등을 들 수 있다.

제 3 의 본 발명의 액정 표시 소자용 스페이서는, 카본 블랙으로 상기 표면이 피복된 카본 블랙을 사용하여, 제 2 의 본 발명의 액정 표시 소자용 스페이서를 수득하기 위한 방법을 동일하게 사용하여, 수득할 수 있다.

제 3 의 본 발명의 액정 표시 소자용 스페이서는, 그 평균입경 및 그 입경의 변동계수가 제 1 의 본 발명에서 설명한 것과 동일한 것이다.

제 3 의 본 발명의 액정 표시 소자용 스페이서는 필요에 따라 표면이 실란 커플링제 등의 코팅제로 피복되어 있어도 된다. 상기 실란 커플링제로는 제 1 의 본 발명에서 설명한 것과 동일한 것 등을 들 수 있다.

제 3 의 본 발명의 액정 표시 소자용 스페이서는, 표면이 카본 블랙을 사용하고, 있기 때문에, 카본 블랙의 불순물이 액정 표시 소자용 스페이서 중에 용출확산되지 않고, 또 안료 성분으로서 카본 블랙과 함께 카본 블랙 이외에 다른 색의 1 세트 이상의 유기 착색 안료를 사용하기 때문에, 이를 상승효과보다 제 1 의 본 발명 및 제 2 의 본 발명보다도 더 소량으로 진한 흑색으로 할 수 있으며, 내용제성, 전기저항 및 기계적 강도가 우수하다.

제 4 의 본 발명은 제 1, 제 2 또는 제 3 의 본 발명의 액정 표시 소자용 스페이서가 사용되고 있는 액정 표시 소자이다.

제 4 의 본 발명의 액정 표시 소자는, 화상을 표시했을 때 화상의 검은 표시부에서 스페이서가 휙점(輝點)으로 보이지 않고, 우수한 표시 콘트라스트를 나타낸다.

제 4 의 본 발명의 액정 표시 소자의 일형태를 도면을 사용하여, 설명한다.

도 1 에 나타낸 바와 같이 액정 표시 소자 (A) 는 1 쌍의 기판 (7, 9), 스페이서 (8), 실 (seal) 부재 (10), 네마틱 액정 (11) 및 편광시트 (12, 13) 로 구성되어 있다.

스페이서 (8) 는 1 쌍의 기판 (7, 9) 의 캡을 일정하게 유지하기 위해 1 쌍의 기판 (7, 9) 사이에 배치되어 있다. 실 부재 (10) 는 1 쌍의 기판 (7, 9) 사이의 주위에 충전되어 있다. 네마틱 액정 (11) 은 1 쌍의 기판 (7, 9) 사이에 밀봉되어 있다. 편광 시트 (12, 13) 는 각 기판 (7, 9) 의 표면에 붙어 있다.

기판 (7, 9) 은 유리투명기판 (1, 4) 의 일면에 투명전극 (2, 5) 을 패턴 형성하고, 이 투명전극 (2, 5) 및 투명기판 (1, 4) 의 표면에 배향제어막 (3, 6) (예컨대 폴리이미드막 등) 을 피복하여, 구성되어 있다. 배향제어막 (3, 6) 은 러빙으로 배향제어 처리되어 있다.

스페이서 (8) 는 제 1, 제 2 또는 제 3 의 본 발명의 액정 표시 소자용 스페이서이다.

실시예

이하에 실시예를 들어 본 발명을 더 상세하게 설명하지만 본 발명은 이들 실시예에만 한정된 것이 아니다.

액정 표시 소자용 스페이서의 조제

테트라메틸올메탄트리아크릴레이트 60 중량부, 디비닐벤젠 20 중량부 및 아크릴로니트릴 20 중량부를 균일하게 혼합하고, 또 폴리에틸렌으로 표면이 피복된 카본 블랙 12 중량부를 첨가하며, 비스밀을 사용해서 48 시간 걸쳐 표면이 피복된 카본 블랙을 균일하게 분산시켰다.

이 표면이 피복된 카본 블랙이 분산된 착색증합성 단량체 조성을 물에 과산화벤조일 2 중량부를 균일하게 혼합하고, 이것을 3 중량 % 농도의 폴리비닐알콜 수용액 850 중량부에 투입하여, 잘 교반한 후, 흐모지 나이저로 착색증합성 단량체 물방울의 입경이 약 3 ~ 10 μm 인 미립형이 되도록, 혼탁시키고, 혼탁액을 수득하였다.

수득된 혼탁액을, 온도계, 교반기 및 환류 냉각기를 구비한 2 리터 분리형 플라스크로 옮기고, 질소 분위기 중에 교반하면서 85 °C로 승온 가열하고, 7 시간 종합 반응을 행하며, 추가로 90 °C로 승온시켜, 3 시간 유지하며, 종합 반응을 완결시켰다. 그 후, 종합 반응을 냉각시켜, 생성된 착색 미립자를 여과하고, 충분히 물로 세정해서 건조시켜, 입경이 3 ~ 10 μm 인 안료분산형 착색 미립자 120 중량부를 수득하였다. 수득된 착색 미립자를 분급 (分級) 시켜, 평균입경 5.55 μm , 입경의 변동계수 2.48 % 인 액정 표시 소자용 스페이서를 수득하였다.

수득된 액정 표시 소자용 스페이서의 흡색도 (광선 투과율), 액정 표시 소자용 스페이서의 불순물농도 및 액정 표시 소자용 스페이서의 전기저항에 대해 하기 방법으로 평가하여, 결과를 표 1에 나타냈다.

평가방법

(1) 흡색도

이 액정 표시 소자용 스페이서와 동일한 조성의 중합성 단량체 및 착색물질의 혼합조성을 물을 중합시켜, 이루어진 1 mm 두께를 갖는 박편형물을 조제하였다. 이 박편형물에 대해 분광광도계를 사용해서 가시 400 ~ 700 nm의 가시역 전체 파장의 분광 투과율을 측정하여, 그 최대치를 액정 표시 소자용 스페이서의 흡색도로 하였다.

(2) 액정 표시 소자용 스페이서 중의 불순물 농도

수득된 액정 표시 소자용 스페이서 10 g을 혼합용제 (물/이소프로판 = 7/3 용량비) 330 ml에 교반하면서 투입하고, 실온에서 1 주간 방치하였다 (1 일 1 회 교반함). 마지막 2 일간은 점진하고, 액정 표시 소자용 스페이서를 침강시켰다. 상등액을 여과지 (두께 0.2 μm)를 사용하여, 여과하였다. 이 여과액을 30 ml로 농축시켜, 분석하였다. 낫트륨 이온 및 칼륨 이온에 대해서는 쟈렐·앗슈사 제조, SPQ8000 형 원자 흡광광도계를 사용하여, 분석하였다. 염소 이온 및 황산 이온에 대해서는 다이오넥스사 제조, 2010I 형 이온 크로마토그래피 분석계를 사용하여, 분석하였다.

(3) 액정 표시 소자용 스페이서의 전기저항

도오아덴파사 제조, ULTRA MEGOHMMETER SM-8210 형을 사용하여, 부속인 액체 시료 전극에 액정 표시 소자용 스페이서를 충전하고, 액체시료에 대해 정해진 측정법에 따라 액정 표시 소자용 스페이서의 전기저항을 측정하였다.

TN 형 액정 표시 소자의 제작

수득된 액정 표시 소자용 스페이서를 사용한 액정 표시 소자의 성능을 평가하는 데 있어서 스페이서의 차광성을 평가하기 쉬운 노마리블랙 표시모드의 TN 형 액정 표시 소자를 제작하였다. 이 시작 (試作) 액정 표시 소자에 의해 평가되는 스페이서의 차광성 또는 셀캡 형성에 대한 효과는, STN 형 액정 표시 소자 등이 다른 모드로 사용하는 경우에도 동일한 효과를 나타내기 때문에, 평가효과는 TN 형 액정 표시 소자에 한정된 것이 아니다.

두께 0.7 mm 유리판상에, 저온 스파터링법으로 약 500 옹스트롬 두께의 산화 인듐-산화 주석계 투명도전막을 형성한 후, 포토리소프트웨어로 소정의 전극 패턴을 형성하였다. 이어서 그 위에 배향제를 도포한 후, 가열한 배향제어막을 형성하였다. 이어서 이 유리판을 5 cm × 12.5 cm 치수로 재단하여, 액정 표시 소자의 유리기판을 수득하였다.

수득된 유리기판의 주위에 스크린 인쇄로 유리 파이버 스페이서를 혼입시킨 에폭시 접착제를 폭 1 mm로 인쇄하였다.

이 유리기판을 수평으로 배치한 후, 상축으로부터 액정 표시 소자용 스페이서를 가압 질소가스로 비산시키고, 균일하게 유리기판상에 낙하시켰다. 유리기판상의 액정 표시 소자용 스페이서의 산포농도가 약 150 개/mm²가 되도록, 산포시간을 조절하였다.

다른 유리기판을, 액정 표시 소자용 스페이서가 산포된 유리기판상에 겹친 후, 프레스기로 1 kg/cm²의 하중을 유리기판 전체에 균일하게 걸쳐지도록, 가하였다. 동시에, 이것을 160 °C 온도로 20 분간 가열하여, 주위의 에폭시 접착제를 경화시켰다.

이와 같이 해서 제작된 셀의 내부를 흡인하여, 진공으로 한 후, 주변의 실부의 일부에 형성된 구멍부에서 액정을 내부로 주입하고, 셀 내 압력이 대기압보다 낮은 0.6 기압에서 주입구멍을 밀봉하며, 소정의 온도로 승온시키고, 액정의 재배향처리를 행하여, 액정 표시 소자를 제작하였다.

수득된 액정 표시 소자의 상하기판의 갭 값을 측정한 결과 갭 값은 5.38 μm 였다.

평가방법

(1) TN 형 액정 표시 소자의 얼룩의 유무

수득된 TN 형 액정 표시 소자에 쪐 빛의 반사광의 색조가 올리브색을 띠도록, 액정 표시 소자의 상하 양면에 편광시트를 겹쳤다. 이 때 이 올리브색은 균일하며, 농도에 얼룩은 보이지 않았다.

또한 상기 얼룩은 전혀 없는 경우를 ○, 조건에 따라 다소의 얼룩이 생겨도 실용상 문제없는 경우를 O, 실용상 허용할 수 없는 경우를 ×로 하였다.

(2) TN 형 액정 표시 소자의 스페이서의 차광성

수득된 액정 표시 소자에 붙인 편광시트를 TN 형 노마리블랙 모드로 설정하고, 투과형 배율 200 배의 현미경으로 관찰하였다.

구동전압 OFF 의 상태에서 스페이서 중심부가 검음과 스페이서가 없는 액정부분이 검음을 10 명이 육안으로 관찰하여, 비교하였다.

스페이서 중심부의 검음이 액정부보다 검거나 또는 동일하다고 관찰한 사람이 80 % 이상이면 ○, 70 ~ 80 % 이면 O, 50 ~ 70 % 이면 △, 50 % 미만이면 ×로 하였다.

평균 셀 갭, 얼룩의 유무 및 차광성의 평가결과를 표 1에 나타냈다.

실시예 2 ~ 4

표 1에 나타낸 배합량으로 한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 방법으로 액정 표시 소자용 스페이서 및 액정 표시 소자를 제작해서 평가하여, 그 결과를 표 1에 나타냈다.

비교예 1

표면이 피복되어 있지 않는 카본 블랙을 사용하고, 표 1에 나타낸 배합량으로 한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 방법으로 액정 표시 소자용 스페이서 및 액정 표시 소자를 제작해서 평가하여, 그 결과를 표 1에 나타냈다.

비교예 2

카본 블랙을 배합하지 않고, 표 1에 나타낸 배합량으로 한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 방법으로 액정 표시 소자용 스페이서 및 액정 표시 소자를 제작해서 평가하여, 그 결과를 표 1에 나타냈다.

[표 1]

			실시예1	실시예2	실시예3	실시예4	비교예1	비교예2
조성 (총 량 부)	중합 성 단 량체	테트라메틸올메탄트 리아크릴레이트	60	60	60	—	60	60
		디비닐벤젠	20	20	20	50	20	20
		아크릴로니트릴	20	20	20	—	20	20
		에틸렌글리콜디메타 크릴레이트	—	—	—	50	—	—
	카아 본	피복 카아본 블랙	12	6	18	12	—	—
		카아본 블랙	—	—	—	—	30	—
품질 · 성능	스페 이서 의 품 질	평균일경 (μm)	5.55	3.59	7.42	4.55	6.05	5.78
		일경의 변동계수 (%)	2.48	2.66	2.85	2.89	3.71	4.11
		흑색도 (분광 투과율) (%)	2.6	3.0	2.2	2.5	1.5	75.7
		전기저항 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	10^{14}	10^{14}	10^{13}	10^{14}	$< 10^9$	10^{14}
	불순 물농 도	나트륨 이온 (ppm)	0.02	0.01	0.03	0.02	0.1	0.03
		칼륨 이온 (ppm)	0.04	0.03	0.05	0.03	0.1	0.05
		염소 이온 (ppm)	0.1	0.1	0.2	0.1	0.9	0.3
		황산 이온 (ppm)	0.5	0.4	0.7	0.6	1.5	0.5
	셀 품 질	평균 셀 갭 (μm)	5.38	3.38	7.03	4.00	5.63	5.65
		얼룩 발생	○	○	○	○	×	○
		패널 차광성	○	○	○	○	×	×

실시예 5액정 표시 소자용 스페이서의 조제

테트라메틸올메탄트리아크릴레이트 60 중량부, 디비닐벤젠 20 중량부 및 아크릴로니트릴 20 중량부를 균일하게 혼합하고, 이것에 흑색 안료 성분으로 카본 블랙 12 중량부, 프탈로시아닌 블루 (청색 안료) 6 중량부 및 디옥산바이올렛 (자색 안료) 6 중량부를 첨가하여, 비스밀을 사용해서 48 시간 걸쳐 흑색 안료 성분을 균일하게 분산시켰다.

이 흑색 안료 성분이 분산된 착색종합성 단량체 조성을에 과산화벤조일 2 중량부를 균일하게 혼합하고, 이것을 3 중량% 농도의 폴리비닐알콜 수용액 850 중량부에 투입하여, 잘 교반한 후, 호모지나이저로 착색종합성 단량체 물방울의 입경이 약 $3 \sim 10 \mu\text{m}$ 미립형이 되도록, 혼탁시키고, 혼탁액을 수득하였다.

수득된 혼탁액을, 온도계, 교반기 및 환류 냉각기를 구비한 2 리터 분리형 플라스크로 옮기고, 질소 분위기 중에 교반하면서 85°C 로 습은 가열하고, 7 시간 중합 반응을 행하며, 추가로 90°C 로 습온시켜, 3 시간 유지하며, 중합 반응을 완결시켰다. 그 후, 중합 반응을 냉각시켜, 생성된 착색 미립자 를 여과하고, 충분히 물로 세정해서 건조시켜, 입경이 $3 \sim 10 \mu\text{m}$ 인 안료분산형 착색 미립자 120 중량부를 수득하였다. 수득된 착색 미립자를 분급시켜, 평균입경 $6.45 \mu\text{m}$, 입경의 변동계수 2.88 %의 액정 표시 소자용 스페이서를 수득하였다.

수득된 액정 표시 소자용 스페이서를 실시예 1 과 동일한 방법으로 평가하고, 또 실시예 1 과 동일한 방법으로 액정 표시 소자를 제작해서 평가하여, 그 결과를 표 2 에 나타냈다.

실시예 6 ~ 8, 비교예 3, 4

표 2 에 나타낸 배합량으로 한 것 이외에는, 실시예 5 와 동일한 방법으로 액정 표시 소자용 스페이서 및 액정 표시 소자를 제작해서 평가하여, 그 결과를 표 2 에 나타냈다.

[표 2]

			실시예5	실시예6	실시예7	실시예8	비교예3	비교예4
조성 (중 량 부)	중합성 단량체	테트라메틸올메탄트리 아크릴레이트	60	60	60	—	60	60
		디비닐벤젠	20	20	20	50	20	20
		아크릴로니트릴	20	20	20	—	20	20
		에틸렌글리콜디메타크 릴레이트	—	—	—	50	—	—
	카아본	피복 카아본 블랙	—	—	—	—	—	—
		카아본 블랙.	12	10	20	25	30	—
	안료	프탈로시아닌 블루	6	10	5	10	—	15
		디옥사단바이올렛	6	10	5	10	—	5
		이소인돌리노 엘로	—	10	—	—	—	—
		퀴나크리돈 레드	—	—	15	—	—	20
품질 · 성능	스페이 서의 품 질	평균입경 (μm)	6.45	4.17	8.63	5.29	7.03	6.72
		입경의 변동계수 (%)	2.88	3.10	2.75	2.58	3.54	4.05
		흑색도 (분광 투과율) (%)	2.5	2.8	2.0	1.7	1.6	76.4
		전기저항 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	10^{14}	10^{14}	10^{14}	10^{13}	$< 10^{11}$	10^{12}
	불순물 농도	나트륨 이온 (ppm)	0.02	0.02	0.03	0.02	0.1	0.03
		칼륨 이온 (ppm)	0.05	0.02	0.03	0.02	0.1	0.03
		염소 이온 (ppm)	0.1	0.2	0.2	0.2	0.8	0.3
		황산 이온 (ppm)	0.5	0.3	0.3	0.4	1.2	0.4
	셀 품질	평균 셀 갭 (μm)	6.04	3.61	8.22	4.87	6.81	6.32
		얼룩 발생	◎	◎	○	○	×	×
		패널 차광성	◎	◎	◎	○	△	×

실시예 9, 10

카본 블랙으로서 실시예 1 의 피복 카본 블랙을 사용하고, 표 3 에 나타낸 배합량으로 한 것 이외에는,

실시예 5 와 동일한 방법으로 액정 표시 소자용 스페이서 및 액정 표시 소자를 제작해서 평가하여, 그 결과를 표 3 에 나타냈다.

[표 3]

			실시예9	실시예10
조성 (중 량 부)	중합성 단량체	테트라메틸올메탄트리 아크릴레이트	50	50
		디비닐벤젠	30	30
		아크릴로니트릴	10	10
	카아본	피복 카아본 블랙	6	10
		카아본 블랙	—	—
	안료	프탈로시아닌 블루	7	15
		디옥사딘바이올렛	7	5
		이소인돌리노 엘로	7	5
		퀴나크리돈 레드	7	20
품질 · 성능	스페이 서의 품 질	평균입경 (μm)	6.8	4.9
		입경의 변동계수 (%)	2.94	3.6
		흑색도 (분광 특과율) (%)	2.9	2.7
		전기저항 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	10^{14}	10^{14}
	불순물 농도	나트륨 이온 (ppm)	0.02	0.03
		칼륨 이온 (ppm)	0.02	0.01
		염소 이온 (ppm)	0.2	0.2
		황산 이온 (ppm)	0.4	0.5
	셀 품질	평균 셀 갭 (μm)	6.49	4.66
		얼룩 발생	◎	○
		패널 차광성	○	◎

산업상 이용가능성

본 발명의 액정 표시 소자용 스페이서는, 상술한 바와 같기 때문에, 착색성 및 차광성이 우수하고, 또 바람직한 전기적 성질, 물리적 성질, 화학적 성질 및 광학적 성질을 가지며, 이것을 사용한 액정 표시 소자는, 화상을 표시했을 때에 화상의 검은 표시부에서 스페이서가 휙점으로 보이지 않고, 우수한 표시 콘트라스트를 나타낸다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

표면이 피복된 카본 블랙을 함유하는 액정 표시 소자용 스페이서.

청구항 2

카본 블랙 및 카본 블랙 이외에 다른 색의 1 세트 이상의 유기 착색 안료로 구성되는 안료 성분을 함유하는 액정 표시 소자용 스페이서.

청구항 3

표면이 피복된 카본 블랙 및, 카본 블랙 이외에 다른 색의 1 세트 이상의 유기 착색 안료으로 구성되는 안료 성분을 함유하는 액정 표시 소자용 스페이서.

청구항 4

제 1 항, 제 2 항 또는 제 3 항에 기재된 액정 표시 소자용 스페이서가 사용되고 있는 액정 표시 소자.

도면

도면1

